

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-056325

(43)Date of publication of application : 03.03.1995

(51)Int.Cl.

G03F 1/14  
H01L 21/027  
// G02B 1/10

(21)Application number : 05-198465

(71)Applicant : ASAHI KASEI DENSHI KK

(22)Date of filing : 10.08.1993

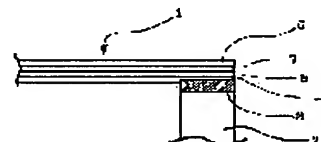
(72)Inventor : ARAKI HIDEKI  
SUMIYA SHUICHI  
MATSUI TAKEKI

## (54) PELLICLE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide such a pellicle that the film body has uniform thickness and no irregular color and that no foreign matter exist on the film when the pellicle is used.

CONSTITUTION: This pellicle consists of an optical thin film including an antireflection layer 7, and moreover, has a protective dummy outer layer on the outer side of the thin film 1. The production method of the pellicle consists of the following steps. (1) A polymer soln. to form the protective dummy outer layer 6, a fluorine-base polymer soln. to form the antireflection layer 7, a polymer soln. having high transmittance for light, and a fluorine-base polymer soln. to form the antireflection layer 7 are successively applied and dried to form the film body. (2) The film body is joined with a pellicle frame 2 having an adhesive 3 and then the adhesive 3 is cured. (3) An excess film is removed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The pellicle characterized by having a dummy outer layer for protection further on the outside of the optical thin film equipped with the acid-resisting layer which consists of fluorine system polymer.

[Claim 2] (1) The polymer solution which forms the dummy outer layer for protection on a smooth substrate, the fluorine system polymer solution which forms an acid-resisting layer, The high polymer solution of a light transmission, and the fluorine system polymer solution which forms an acid-resisting layer one by one the process which hardens these adhesives after making the process and the pellicle frame with (2) adhesives which apply and dry and form a membrane, and this membrane coalesce, and (3) — the manufacture method of the pellicle according to claim 1 characterized by the bird clapper from the process which removes an excessive film

[Claim 3] Furthermore, the manufacture method of the pellicle according to claim 2 characterized by adding the process which carries out separation removal of the dummy outer layer for protection of an outermost layer of drum.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the pellicle used for the purpose of preventing the foreign matter adhesion of transparent substrates (it abbreviating to a mask below), such as a photo mask and a reticle, used in the lithography process of LSI manufacture, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] When forming a detailed circuit pattern on a wafer in semiconductor manufacture, semiconductor fabrication machines and equipment, such as a stepper, are used. The quality of the mask for forming the circuit pattern built into the aforementioned semiconductor fabrication machines and equipment is important here. In recent years, the streak width of face also becomes very detailed with development of a large-scale integrated circuit, it is expected that the inclination continues to progress, and, so, the quality of a mask is influencing greatly the availability and the manufacturing cost of semiconductor fabrication machines and equipment. It is a serious problem that the foreign matter adhering to especially a mask reduces the yield. The method of equipping with the so-called pellicle and protecting a mask from a foreign matter as one means to solve this problem, is taken (for example, refer to JP,54-28716,B). On the other hand, a large-scale integrated circuit carries out custom-made \*\*, the direction of limited production with a wide variety is becoming strong, this meant using many masks and its need for storage management of a mask has increased. It is being admitted in that case that storage of pellicle wearing is simple on management.

[0003] The perspective diagram of the pellicle by which drawing 3 is used for such a place, and drawing 4 are the cross section. The optical thin film 1 has fixed without Siwa and sagging with adhesives 3 in the pellicle frame 2. It has an adhesive layer 4 in other end faces of the pellicle frame 2, and has structure which has arranged the protection film 5 on it. Such a pellicle removes the protection film 5 and is used, sticking on a mask. However, it is this stage or a foreign matter may adhere during the transportation to a user from a pellicle maker on the optical thin film outside. In such a case, although the foreign matter is removed by the air gun etc., when it does not remove, the pellicle is discarded and must be restuck.

[0004] Moreover, in order that an optical thin film may make a light transmission high, generally carrying out acid resisting of the both sides is performed. For example, the acid-resisting layer is prepared in both sides of a main polymer layer. In order to manufacture such a pellicle, first, application dryness of the main polymer layer is carried out on a substrate, application dryness of the acid-resisting layer is carried out on it, and a membrane is built. Subsequently, after striking a membrane to the frame prepared independently and taking, the method of carrying out application dryness of the acid-resisting layer is taken at a background. However, since the membrane which shot in this case and has been taken has weak tension, \*\*\*\*\* is not rather easy, either and the uneven part of thickness, such as color nonuniformity, produces the cautions with careful applying the solution for forming an acid-resisting layer on it in many cases.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of such the actual condition, the thickness

of this invention of a pellicle membrane is uniform, and it does not have color nonuniformity, and aims at offering the manufacture method to the pellicle which specifically has a dummy outer layer for protection for the purpose of offering the pellicle which does not have a foreign matter on a film at the time of the use.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Although this invention persons came examination in piles that the above-mentioned technical problem should be solved, it is effective in the outside of the acid-resisting layer of a pellicle membrane to give the dummy outer layer for protection, and they found out that the uniform pellicle of thickness could be offered rather than before by this, and resulted in this invention.

[0007] Namely, the pellicle which has a dummy outer layer for protection further on the outside of the optical thin film equipped with the acid-resisting layer which this invention becomes from (1) fluorine system polymer, (2) -- \*\* -- the polymer solution which forms the dummy outer layer for protection on a smooth substrate -- The fluorine system polymer solution, the high polymer solution of a light transmission which form an acid-resisting layer, The process which applies the fluorine system polymer solution which forms an acid-resisting layer one by one, dries, and forms a membrane, \*\* the process which hardens these adhesives after making a pellicle frame with adhesives, and this membrane coalesce, and \*\* -- let the manufacture method of the pellicle given [ aforementioned ] in (1) term characterized by the bird clapper from the process which removes an excessive film be the summary The mode which adds the process which carries out separation removal of the dummy outer layer for protection of an outermost layer of drum further in a manufacturing process in invention of the above-mentioned process is also possible.

[0008] Hereafter, a drawing explains this invention. Drawing 1 is drawing showing the membrane which has a dummy outer layer for protection, and 6 is a dummy outer layer for protection. 6 is prepared in the opposite side in the pellicle frame 2. Drawing 2 showed typically the state where the mask and the pellicle were stuck through the adhesive layer 4. The situation at the time of the actual pellicle use from which 6 is removed is shown. The size of this optical thin film is usually a 1-8 inch angle according to a pellicle frame. As for the quality of the material of the main layer 8 of the optical thin film 1, polymer is used from the permeability of light, intensity, etc. As polymer, a polyethylene terephthalate, cellulose esters, a polycarbonate, a polymethyl methacrylate, etc. can be raised. Generally a nitrocellulose and cellulose propionate are especially used as a suitable material. These polymer can also be blended and used. Although the thickness of this layer is based also on the material to be used, it is the range of about 0.3-15 microns.

[0009] Fluorine system polymer is used as a material of the acid-resisting layers 7 and 9 in this invention. The polymer of a low refractive index is desirable and a thing with the refractive index of the square root of the refractive index of the main layer 8 is an ideal. As a method of approaching this ideal from another direction, another polymer layer with a comparatively high refractive index can also be further used for a inner layer. For example, polystyrene, polyether sulphone, a polysulfone, a polycarbonate, a polyphenylene ether, etc. can be raised. The polymer which forms these acid-resisting layers can be used even if it blends. Although the thickness of each layer of this acid-resisting layer changes with the material to be used and wavelength to which acid resisting is given, it is the range of about 0.05-0.12 microns.

[0010] If it can exfoliate easily convenient in case wettability and detachability are good and remove from a membrane to the following substrate at the time of pellicle use as a material of the dummy outer layer 6 for protection in this invention, there is especially no limit and it can be chosen from the polymer of varieties. Preferably, a polyethylene terephthalate, cellulose esters, a polycarbonate, a polymethyl methacrylate, etc. can be raised. These polymer can be used even if it blends. The same thing as the main layer 8 can also be used. In this case, since the same solution can be used, there is a merit of simplicity. It is about 1 microns or more preferably [ the thickness of this layer / making it not much thin from the point of application homogeneity of the layer applied on it ]. Moreover, the range of the tension of the optical thin film itself is 15 microns or less preferably [ that it is greatly dependent on this layer ].

[0011] Now, how to form a membrane like drawing 1 and process it into a pellicle like drawing 3 is explained. First, a smooth substrate is prepared. Glass, a quartz, a metal, silicon, etc. are raised as such a substrate. This size needs to be larger than the size of a desired pellicle. It is desirable to make it a front face become the smoothness of 1 micron or less as much as possible by polish etc. The polymer which becomes a dummy outer layer for protection first is applied on such a substrate, and it dries. Subsequently, fluorine system polymer, the polymer which forms a main layer, and fluorine system polymer are applied one by one, and it dries. In this application process, it is impossible to apply from fluorine system polymer not using a dummy outer layer. It is because a substrate crawls this solution and cannot apply to desired thickness uniformly. Therefore, the method of applying conventionally from the polymer which forms a main layer, and applying fluorine system polymer was taken. However, \*\*\*\*\* carried out the middle membrane from the substrate in that case, and the method of applying fluorine system polymer to a rear face again was taken. In this case, a troublesome problem arises. That is, since the tension of this kind of membrane was not so large, so to speak, the solution was made to contact a flabby film, it is very difficult to apply to uniform thickness, and the color nonuniformity accompanying the heterogeneity of membranous thickness occurred in many cases. Although careful attention was paid or the excessive process for the prevention was established in order to suppress generating of such color nonuniformity, it was impossible to still have made it there be nothing. Since the method of applying beforehand the dummy outer layer for protection of this invention does not pass through the process of the aforementioned excesses other than an application and dryness, and operation while having the advantage that the optical thin film which follows it can be formed more in homogeneity and, it can improve productivity. Since a membrane is moreover protected by the dummy for protection till use, it also has the advantage that the loss by the crack, foreign matter adhesion, etc. also decreases.

[0012] As the method of such an application, although the roll coating method etc. is applicable, JP,58-196501,A and the spin coating method indicated by each official report of JP,60-237450,A can apply as a desirable method, for example. Subsequently, a pellicle frame with adhesives and this membrane are contacted to 9 side of a membrane 1, and adhesives are hardened the back. This process can be performed in various modes. For example, the frame which the adhesives or the binder prepared independently attached is prepared, it sticks on the membrane formed on the substrate, a membrane is struck to this frame from a substrate by physical or solution pouring, and it takes. Then, the mode of attaching to the membrane which shot the pellicle with adhesives and was taken is desirable. After pasting up a pellicle frame and a membrane on a substrate, there is also the method of removing from a substrate. There is a possibility of coming and merely kicking a substrate every in this case, and remarkable skill is needed.

[0013] Subsequently, from a pellicle frame, the excessive film which disturbed is removed by the dissolution by the solvent etc., or physical cutting by the cutter etc. A binder layer is attached to the end face of the opposite side of a pellicle frame, the protection film 5 prepared beforehand is attached to a it side, and a pellicle like drawing 3 is done. Under the present circumstances, this binder layer can also be beforehand given to a pellicle frame. Adhesive strength of direction which removes a part of in process [ above ] and fluorine system polymer [ at least ] of 9 improves. The good example of such a removal method is indicated by the Japanese-Patent-Application-No. No. 52495 [ four to ] official report. .

[0014] The situation at the time of pellicle use is shown in drawing 2 . In this state, the dummy outer layer 6 for protection is removed. After it strips 6 after sticking on a mask, or stripping 6 first, before sticking on a mask or removing the protection film 5, six is removed, and there may be various modes of sticking on a mask after that. As a method of removing the dummy outer layer 6 for protection, an adhesive tape is attached to the end side of a pellicle, and the easy method of raising perpendicularly can take, for example.

[0015] As adhesives used for this invention, there are elastomeric adhesives, such as thermosetting adhesives, such as natural products, such as a dextrin and starch, vinyl acetate, acrylic resin, phenol resin, and an epoxy resin, a polychloroprene, and a nitrile rubber.

Moreover, various kinds of hardening, such as a hardened type, are also changed at an ultraviolet-rays hardening type and the moment. In order to shorten time which manufacture takes, it is easy to use the thing of the thing of the hardened type at the moment, or an ultraviolet-rays hardening type with short pot life. Generally an aluminium alloy, plastics, etc. can be used for a pellicle frame. It is contained by the pure case and prevents adhesion of dust until use is presented with a pellicle. If it is in the mask used for a stepper, since the influence of a foreign matter appears very sharply, not only the picture side of a mask but other fields are equipped with a pellicle in many cases.

[0016]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still in detail.

It abbreviates to example 1 nitrocellulose [NC. It abbreviates to the ethyl-lactate solution of 5% of solid-content concentration of HIGby Asahi Chemical Industry Co., Ltd.7], and fluorine system polymer [F. The perfluoro tributylamine solution of 0.8% of solid-content concentration of SAITOPPU [ by Asahi Glass Co., Ltd. ]] was prepared. The silicon wafer was set to the spin coater, and NC film was formed and it dried so that the thickness at the time of dryness might become 3 microns. Subsequently, NC film was formed and it dried so that it might apply and dry so that it may become the thickness at the time of 800A dryness about F solution, and it might become subsequently to the thickness at the time of 2.7-micron dryness at this film top, it applied and dried so that it might become the thickness at the time of 800A dryness about F solution on this further, and the membrane of four layers was formed.

[0017] The plastic frame which attached to the end side the double-sided tape with a binder prepared beforehand was laid on top of the above-mentioned four-layer membrane through the double-sided tape, this frame was lifted, the membrane was struck to the plastic frame, and it took. The jig removes the F layer of the portion equivalent to an outside pellicle frame with the solvent [FC75 made from Sumitomo 3M], adhesives [3052made from Three Bond C] were applied beforehand, and the aluminum frame which the binder attached to other end faces, and the four-layer membrane which struck to the plastic frame and was taken were piled up, and ultraviolet rays were irradiated and it fixed. The aluminum frame was met, the excessive film was cut off with the cutter knife, the protection film was attached to the opposite side, and the pellicle with a dummy outer layer for protection was obtained.

[0018] Thus, the pellicle of 50 sheets was built, and was contained in the dirty case, and the transportation test was performed. Although taken out from the case after a test, 50 or more foreign matters had adhered to the superficies of 45 sheets. These pellicles were set to the jig, the Scotch tape turned off to the suitable length prepared beforehand was attached to the pellicle end face, and the dummy outer layer for protection was removed by raising perpendicularly. There was no foreign matter which becomes the obtained pellicle with a problem. The light transmission of the pellicle from which the dummy outer layer for protection was removed is 99% or more of pellicle by g line (436nm).

[0019] It abbreviates to example 2 cellulose-propionate [CP. 50 pellicles with a dummy outer layer (this example CP-NC blend membrane) for protection were built like the example 1 except changing with NC what blended Aldrich] and NC by 7:3, and changing Teflon system polymer [the E. I. du Pont de Nemours & Co. make and AF2400] with F. The thickness at the time of dryness of each class was 2.7 microns, 800A, 1.93 microns, and 800A sequentially from the dummy outer layer for protection. In this case, removal of the dummy outer layer for protection obtained the g line-i line common pellicle which has 99.5% or more of light transmission by both g line (436nm) and i line (365nm).

[0020]

[Effect of the Invention] As explained above, the pellicle with a dummy outer layer of this invention for protection has the uniform thickness of a membrane, and there is no generating of color nonuniformity, and it can cancel un-arranging according to the foreign matter at the time during storage and transportation of wearing etc. Moreover, the manufacture method of this invention can be contributed also to the yield on pellicle manufacture, and improvement in productivity.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The pellicle of this invention which the dummy outer layer for protection attached,

[Drawing 2] Drawing explaining the situation at the time of the use stuck on the mask of a pellicle,

[Drawing 3] The perspective diagram of a pellicle,

[Drawing 4] Drawing showing the cross section of the pellicle of drawing 3 .

[Description of Notations]


- 1 Optical Thin Film
- 2 Pellicle Frame
- 3 Adhesives
- 4 Binder
- 5 Protection Film
- 6 Dummy Outer Layer for Protection
- 7 Acid-Resisting Layer
- 8 Main Layer
- 9 Acid-Resisting Layer
- 10 Mask

---

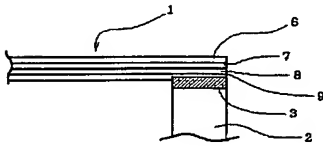
[Translation done.]

---




Drawing selection drawing 1 

---

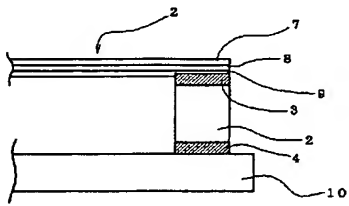


---

[Translation done.]

Drawing selection drawing 2 

---

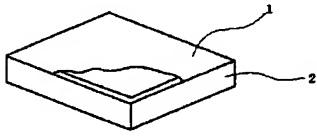


---


[Translation done.]

Drawing selection

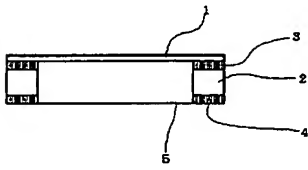
---



[Translation done.]

Drawing selection drawing 4 

---



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-56325

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/14	J			
H 0 1 L 21/027				
// G 0 2 B 1/10		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 P
		7724-2K	G 0 2 B 1/ 10	
			審査請求 未請求 請求項の数3	O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-198465

(22) 出願日 平成5年(1993)8月10日

(71) 出願人 000116851

旭化成電子株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

(72) 発明者 荒木 秀雄

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
電子株式会社内

(72) 発明者 角谷 修一

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
電子株式会社内

(72) 発明者 松居 雄毅

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
電子株式会社内

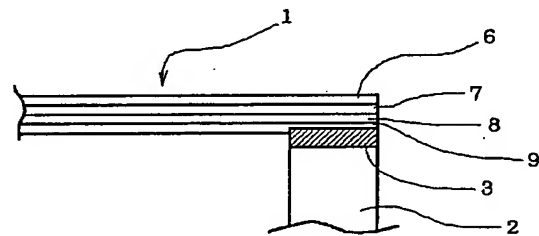
(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ペリクルとその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 膜体の膜厚が均一で色ムラがなく、かつ使用時に膜上に異物のないペリクルを提供すること。

【構成】 (1) 反射防止層を備えた光学薄膜の外側にさらに保護用ダミー外層を有するペリクル、(2) 1. 平滑な基板上に保護用ダミー外層を形成するポリマー溶液、反射防止層を形成する弗素系ポリマー溶液、光線透過率の高いポリマー溶液、反射防止層を形成する弗素系ポリマー溶液を順次、塗布、乾燥して膜体を形成する工程、2. 接着剤つきペリクル枠と該膜体を合体させた後、該接着剤を硬化する工程、3. 余分な膜を取り除く工程よりなる上記(1)項記載のペリクルの製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗素系ポリマーからなる反射防止層を備えた光学薄膜の外側にさらに保護用ダミー外層を有することを特徴とするベリクル。

【請求項2】 (1) 平滑な基板上に保護用ダミー外層を形成するポリマー溶液、反射防止層を形成する弗素系ポリマー溶液、光線透過率の高いポリマー溶液、反射防止層を形成する弗素系ポリマー溶液を順次、塗布、乾燥して膜体を形成する工程、(2) 接着剤つきベリクル枠と該膜体を合体させた後、該接着剤を硬化する工程、(3) 余分な膜を取り除く工程よりなることを特徴とする請求項1記載のベリクルの製造方法。

【請求項3】 さらに、最外層の保護用ダミー外層を分離除去する工程を追加することを特徴とする請求項2記載のベリクルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はLSI製造のリソグラフィ工程において使用されるフォトリソマスクやレティクル等の透明基板（以下マスクと略す）の異物付着を防止することを目的として使用されるベリクルとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体製造においてウエハー上に微細な回路パターンを形成する場合、ステッパー等の半導体製造装置を使用している。ここで重要なのは前記半導体製造装置に組み込まれる回路パターンを形成するためのマスクの品質である。近年、大規模集積回路の発展に伴いその画線幅も非常に微細になり、今後もその傾向は進むと予想され、それゆえマスクの品質が半導体製造装置の稼働率や製造コストに大きく影響するものとなってきている。特にマスクに付着する異物が歩留りを低下させることが重大な問題である。この問題を解決する一つの手段として、いわゆるベリクルを装着してマスクを異物から保護する方法が取られている（例えば、特公昭54-28716号公報参照）。一方、大規模集積回路がカスタム化し、多品種少量生産の方向が強まってきつつあり、このことは多数のマスクを使用することを意味し、マスクの保管管理の必要性が増してきた。その際、ベリクル装着の保管は管理上簡便であることが認められつつある。

【0003】 図3はこのように所に使われるベリクルの斜視図、図4はその断面図である。光学薄膜1がベリクル枠2に接着剤3によりシワ、タルミなく固着されている。ベリクル枠2の他の端面に粘着層4を有し、その上に保護フィルム5を配置した構造となっている。このようなベリクルは保護フィルム5を剥がし、マスクにはりつけて使用される。ところがこの段階であるいはベリクルメーカーからユーザーへの輸送中に光学薄膜外側に異物が付着することがある。このような場合、エアガン等

でその異物を取り除くのだが、取り除けなかった場合は、そのベリクルは廃棄され、貼り直さなければならぬ。

【0004】 又、光学薄膜は光線透過率を高くする為に、両側を反射防止することが一般に行われている。例えば、中心のポリマー層の両面に反射防止層が設けられている。このようなベリクルを製造するには、まず、基板上に中心のポリマー層を塗布乾燥させ、その上に反射防止層を塗布乾燥させ膜体をつくる。次いで別に用意した枠体に膜体をうつしとってから、裏側に反射防止層を塗布乾燥させるといった方法がとられる。ところがこの場合、うつしとってしまった膜体は張力が弱いので、その上に反射防止層を形成するための溶液を塗布するのは細心の注意をはらってもなかなか容易ではなく、色ムラ等の膜厚の不均一な箇所が生じることが多い。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、こうした実状に鑑みベリクル膜体の膜厚が均一で色ムラがなく、かつその使用時に膜上に異物のないベリクルを提供することを目的とするものであり、具体的には保護用ダミー外層を有するベリクルと、その製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねてきたが、ベリクル膜体の反射防止層の外側に保護用ダミー外層を付与することが有効であり、かつ、これにより従来よりも膜厚の均一なベリクルを提供しうることを見だし、本発明に至った。

【0007】 すなわち、本発明は、(1) 弗素系ポリマーからなる反射防止層を備えた光学薄膜の外側にさらに保護用ダミー外層を有するベリクル、(2) ①平滑な基板上に保護用ダミー外層を形成するポリマー溶液、反射防止層を形成する弗素系ポリマー溶液、光線透過率の高いポリマー溶液、反射防止層を形成する弗素系ポリマー溶液を順次、塗布、乾燥して膜体を形成する工程、②接着剤つきベリクル枠と該膜体を合体させた後、該接着剤を硬化する工程、③余分な膜を取り除く工程よりなることを特徴とする前記(1)項記載のベリクルの製造方法とその要旨とするものである。上記製法の発明においては製造工程において、更に最外層の保護用ダミー外層を分離除去する工程を追加する態様も可能である。

【0008】 以下、図面により本発明を説明する。図1は保護用ダミー外層を有する膜体を示す図であり、6が保護用ダミー外層である。6はベリクル枠2とは反対側に設けられている。マスクとベリクルが粘着層4を介して貼りつけられた状態を模式的に示したのが図2である。6が除去されている実際のベリクル使用時の状況を示している。この光学薄膜の大きさは、ベリクル枠に応じて通常1～8インチ角である。光学薄膜1の中心層8の材質は、光の透過性、強度等からポリマーが使用され

る。ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、セルロースエステル類、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル等をあげることができる。特に一般に好適な素材として、ニトロセルロースやセルロースプロピオネートが用いられる。これらのポリマーはブレンドして用いることもできる。この層の厚みは使用する素材にもよるが、およそ0.3~15ミクロンの範囲である。

【0009】本発明における反射防止層7、9の素材としては、弗素系ポリマーが用いられる。好ましいのは低屈折率のポリマーであり、中心層8の屈折率の平方根の屈折率をもつものが理想である。この理想に別な方向からアプローチする方法として、内層に別の比較的屈折率の高いポリマー層を更に用いることもできる。例えば、ポリスチレン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル等をあげることができる。これらの反射防止層を形成するポリマーはブレンドしても使用することができる。この反射防止層の各々の層の厚みは使用する素材、反射防止の施される波長によって異なるが、およそ0.05~0.12ミクロンの範囲である。

【0010】本発明における保護用ダミー外層6の素材としては、下記の基板に対してぬれ性及び剥離性がよく、またベリクル使用時に膜体から除去する際に支障なく容易に剥離できるものであれば、とくに制限はなく、多種類のポリマーの中から選択できる。好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、セルロースエステル類、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル等をあげることができる。これらのポリマーはブレンドしても用いることができる。中心層8と同じものを用いることもできる。この場合、同じ溶液を用いることができるので簡便さのメリットがある。この層の厚みは、その上に塗布する層の塗布均一性の点からあまり薄くするのは好ましくなく、およそ1ミクロン以上である。又、光学薄膜自体の張力がこの層に大きく依存するのは好ましくなく、15ミクロン以下の範囲である。

【0011】さて、図1のような膜体を形成し図3のようなベリクルに加工する方法を説明する。まず、平滑な基板を用意する。このような基板としては、ガラス、石英、金属、シリコン等があげられる。この大きさは希望のベリクルの大きさよりも大きい必要がある。研磨等で表面ができるだけ、例えば1ミクロン以下の平滑度になるようにしておくのが好ましい。こうした基板上にまず保護用ダミー外層になるポリマーを塗布し乾燥する。次いで弗素系ポリマー、中心層を形成するポリマー、弗素系ポリマーを順次塗布し、乾燥する。この塗布工程において、ダミー外層を用いず、弗素系ポリマーから塗布することは不可能である。基板が該溶液をはじいて希望の膜厚に均一に塗布できないからである。そのために、従来は中心層を形成するポリマーから塗布し、弗素系ポリマーを塗布する方法がとられていた。ところが、その場

合、中間の膜体を基板から一端剥がし、再度裏面に弗素系ポリマーを塗布するといった方法がとられていた。この場合やっかいな問題が生じる。すなわち、この種の膜体の張力はそれほど大きくないので、いわばぶよぶよの膜に溶液を接触させることになり、均一の厚みに塗布することは極めて困難であり、膜の厚みの不均一性に伴う色ムラの発生することが多かった。このような色ムラの発生を抑えるために細心の注意を払い、あるいはその防止のための余分の工程を設けるのであるが、それでも皆無にすることは不可能であった。本発明の保護用ダミー外層を予め塗布する方法は、それに引き続く光学薄膜をより均一に形成できるという利点を有するとともに、又、塗布、乾燥以外の前記余分の工程、操作を経ないから、生産性を向上することができる。その上使用時まで保護用ダミーにより膜体が保護されるので、キズ、異物付着等によるロスも少なくなるという利点も有する。

【0012】このような塗布の方法としては、ロールコーティング法等が適用できるが、例えば特開昭58-196501、特開昭60-237450の各公報に記載されているスピンコーティング法が好ましい方法として適用できる。次いで、接着剤つきベリクル棒と該膜体を膜体1の9側に接触させて後、接着剤を硬化する。この工程は多様な態様で行うことができる。例えば別に用意した接着剤あるいは粘着剤がついた棒体を用意しておき、基板上に形成された膜体の上に貼り、物理的あるいは溶液注入によって基板から膜体を該棒体にうつしとっておく。その後、接着剤つきベリクルをうつしとった膜体につけるといった態様が好ましい。基板上でベリクル棒と膜体を接着してから基板から剥がす方法もある。ただこの場合には、基板をきずつける恐れがあり、かなりの熟練を必要とする。

【0013】次いでベリクル棒からはみだした余分な膜を、溶剤等による溶解により、あるいはカッター等による物理的切断によって取り除く。ベリクル棒の反対側の端面には粘着剤層がつけられ、予め用意した保護フィルム5をその側につけ図3のようなベリクルができあがる。この際、該粘着剤層は予めベリクル棒に付与しておくこともできる。上記のような工程中、9の弗素系ポリマーの少なくとも一部を除去しておく方が、接着力が向上する。このような除去法の好例は特願平4-52495号公報に開示されている。

【0014】ベリクル使用時の状況は図2に示される。この状態では保護用ダミー外層6は除去されている。マスクに貼りつけてから6を剥ぐか、まず6を剥いてからマスクに貼りつけるか、あるいは保護フィルム5を剥がす前に6を除去して、その後マスクに貼りつける、といった種々の態様がありえる。保護用ダミー外層6を除去する方法としては、例えば、粘着テープをベリクルの一端面につけ、垂直方向に持ち上げるといった簡単な方法がとりうる。

【0015】本発明に使用される接着剤としては、デキストリン、デンプン等の天然物、酢酸ビニール、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性接着剤、ポリクロロブレン、ニトリルゴム等のゴム系接着剤がある。又、紫外線硬化型、瞬間硬化型等の硬化の種類も種々変えられる。製造に要する時間を短くするためには、ポットライフの短い瞬間硬化型のものや紫外線硬化型のものが使いやすい。ベリクル枠は、一般にアルミニウム合金、プラスチック等が使用できる。ベリクルは使用に供されるまで、清浄なケースに収納され、ゴミの付着を防止する。ステッパーに用いられるマスクにあっては、異物の影響がきわめて鋭敏に現われるため、マスクの画像側だけでなく、他の面にもベリクルが装着されることが多い。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例1

ニトロセルロース〔NCと略す。旭化成工業（株）製HIG7〕の固形分濃度5%の乳酸エチル溶液、弗素系ポリマー〔Fと略す。旭硝子（株）製サイトップ〕の固形分濃度0.8%のパーフルオロトリブチルアミン溶液を調製した。スピナーにシリコンウエハーをセットし、乾燥時の厚みが3ミクロンになるようにNC膜を形成し、乾燥した。次いでこの膜の上にF溶液を800オングストロームの乾燥時の厚みになるように塗布、乾燥し、次いで2.7ミクロンの乾燥時の厚みになるようにNC膜を形成、乾燥し、更にこの上にF溶液を800オングストロームの乾燥時の厚みになるように塗布、乾燥して、4層の膜体を形成した。

【0017】予め用意しておいた粘着剤つき両面テープを一端面につけたプラスチック枠を、上記の4層膜体に両面テープを介して重ね合わせ、該枠を持ち上げ、膜体をプラスチック枠にうつしとった。外側のベリクル枠に相当する部分のF層を、治具により溶媒〔住友3M（株）製FC75〕で除去しておき、予め接着剤〔スリーボンド（株）製3052C〕を塗布し、他の端面に粘着剤のついたアルミフレームと、プラスチック枠にうつしとった4層膜体を重ね合わせ、紫外線を照射して固着した。アルミフレームにそって余分な膜をカッターナイフで切り落とし、保護フィルムを反対側につけ保護用ダミー外層つきベリクルを得た。

【0018】このようにして50枚のベリクルをつくり、汚れたケースに収納し、輸送テストを行った。テスト後ケースから取り出したが、45枚の外面には50枚

以上の異物が付着していた。これらのベリクルを治具にセットし、予め用意しておいた適当な長さに切ったセロテープをベリクル端面につけ、垂直方向に持ち上げることで、保護用ダミー外層を除去した。得られたベリクルには問題となる異物は皆無であった。保護用ダミー外層の除去されたベリクルの光線透過率はg線（436nm）で99%以上のベリクルである。

#### 【0019】実施例2

セルロースプロピオネート〔CPと略す。アルドリッチ（株）製〕とNCを7:3でブレンドしたものをNCと変え、テフロン系ポリマー〔デュボン（株）製、AF2400〕をFと変える以外は、実施例1と同じようにして、保護用ダミー外層（この例ではCP-NCブレンド膜）つきベリクルを50枚つくった。各層の乾燥時の厚みは、保護用ダミー外層から順に、2.7ミクロン、800オングストローム、1.93ミクロン、800オングストロームであった。この場合、保護用ダミー外層を除去すると、g線（436nm）、i線（365nm）で共に99.5%以上の光線透過率を有するg線-i線共用ベリクルが得られた。

#### 【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の保護用ダミー外層つきベリクルは、膜体の膜厚が均一であり、色ムラの発生がなく、また、保管、輸送中あるいは装着時の異物等による不都合を解消することができる。又、本発明の製造方法は、ベリクル製造上の歩留り及び生産性の向上にも寄与することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】保護用ダミー外層のついた本発明のベリクル、  
【図2】ベリクルのマスクに貼りつけられた使用時の状況を説明する図、

【図3】ベリクルの斜視図、

【図4】図3のベリクルの断面を示す図。

#### 【符号の説明】

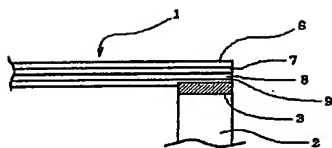
- 1 光学薄膜
- 2 ベリクル枠
- 3 接着剤
- 4 粘着剤
- 5 保護フィルム
- 6 保護用ダミー外層
- 7 反射防止層
- 8 中心層
- 9 反射防止層
- 10 マスク



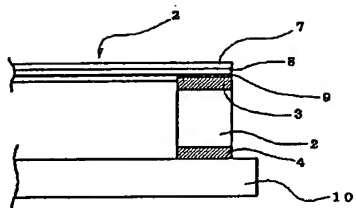
(5)

特開平7-56325

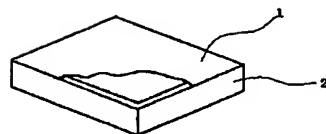
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

